

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-301429  
(P2002-301429A)

(43)公開日 平成14年10月15日 (2002.10.15)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

B 0 5 D 7/00  
5/00  
C 0 9 D 183/16

識別記号

F I

B 0 5 D 7/00  
5/00  
C 0 9 D 183/16

テ-マコ-ト(参考)

L 4 D 0 7 5  
H 4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願2002-67558(P2002-67558)

(62)分割の表示

特願平10-226737の分割

(22)出願日

平成10年8月11日(1998.8.11)

(71)出願人 000127639

株式会社エービーシー商会

東京都千代田区永田町2丁目12番14号

(71)出願人 598108412

株式会社エービーシー建材研究所

東京都千代田区永田町2丁目12番14号

(72)発明者 森川 雅司

東京都千代田区永田町2丁目12番14号 株式会社エービーシー建材研究所内

(74)代理人 100072084

弁理士 竹内 三郎 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 建築塗装用組成物、塗装方法及び塗装構造

(57)【要約】

【課題】 焼成することなく常温・大気中で硬化させることができ、かつ大気中において刷毛塗りやスプレー塗りなどの現場塗装を行うことができる建築塗装用組成物を提供する。

【解決手段】 m-キシレン等のOH基を有しない有機溶媒に、有機基を有しないペルヒドロポリシラザン(数平均分子量100~5万)とプロピオン酸パラジウム等の酸化触媒、若しくは更に二酸化チタン等の光触媒粒子を配合する。この時、ペルヒドロポリシラザン濃度を固形分濃度として0.1~5重量%とすることにより、常温・大気中で放置するだけで硬化させることができ、しかも大気中において刷毛塗りやスプレー塗りなどの現場塗装によって対象表面に簡単に付着させることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 OH基を有しない有機溶媒、ポリシラザン及び酸化触媒を含有してなる建築塗装用組成物であつて、当該ポリシラザンとして、有機基を有しないペルヒドロポリシラザン（数平均分子量100～5万）を固形分濃度換算で0.1～5重量%配合することを特徴とする建築塗装用組成物。

【請求項2】 光触媒粒子を配合してなる請求項1に記載の建築塗装用組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の建築塗装用組成物を、刷毛、ローラー刷毛、スプレーなどの塗装によって塗布することを特徴とする塗装方法。

【請求項4】 請求項1又は2に記載の建築塗装用組成物を0.01μm～1μmの厚さに塗布してなる塗装構造。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリシラザンを含有してなる塗装用組成物であつて、特に建造物壁面等に強靭な塗膜を形成することができる建築塗装用組成物、その塗装方法及びそれによって形成される塗装構造に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、ポリシラザン含有塗膜形成用組成物としては、ポリシラザンと金属アルコキシドを加熱反応させて得られるポリメタロシラザンを含有してなるコーティング用組成物（特開平1-221466号）、ポリシラザンとケイ素アルコキシドを加熱反応させて得られるケイ素アルコキシド付加ポリメタロシラザンを含有してなるコーティング用組成物（特開平5-238827号）、ポリシラザンとグリシドールとを加熱反応させて得られるグリシドール付加ポリメタロシラザンを含有してなるコーティング組成物（特開平6-122852号）、ポリシラザンとアルコールとを加熱反応させて得られるアルコール付加ポリメタロシラザンを含有してなるコーティング組成物（特開平6-240208号）、ポリシラザンと各種金属カルボン酸塩を反応させて得られる反応物を含有してなるコーティング組成物（特開平6-299118号）、ポリシラザンと一般式 $(CH_3COCHCOCH_3)_nM$ 〔Mはn価の金属〕で示される各種金属のアセチルアセトナト錯体を加熱反応させて得られるアセチルアセトナト錯体付加ポリシラザンを含有してなるコーティング組成物（特開平6-306329号）等が開示されている。

【0003】これらのポリシラザン含有コーティング組成物は、耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性に優れ、しかも表面硬度の高い被膜を形成することができ、更には比較的より低温で焼成することができ、特にペルヒドロポリシ

ラザンを含有したものは焼成なしで常温で硬化させることができる有利な点を有している。

【0004】しかし、ペルヒドロポリシラザンに金属カルボン酸塩やアセチルアセトナト錯体などの酸化触媒を配合したコーティング組成物にあっては、上述のように焼成なしで常温で硬化させることができる反面、活性が非常に高いために現場塗装を行うと、すなわち常温・空気雰囲気下で刷毛塗りやスプレー塗りなどを行うと、大気中の水分や酸素等と激しく反応し、スプレー塗の場合にはスプレーガン本体が短時間のうちに目詰まりを起こし、結局のところ塗装作業ができなくなる問題があつた。この場合、水分や酸素の影響を受けないように工夫された特殊な塗装システムを用いることが考えられるが、建築現場における現場塗装にこのような特殊な塗装システムを使用することは価格的に高価なものとなり現実的ではなかった。

【0005】そこで本発明の第1の目的は、上記のような問題点を解消すべく、焼成することなく常温・大気中で硬化させることができ、それでいて特殊な塗装システムを使わなくても大気中において刷毛塗りやスプレー塗りなどの現場塗装を行うことができるペルヒドロポリシラザン含有建築塗装用組成物を提供することにある。

【0006】他方、近年、酸化チタン等の光機能触媒作用をする半導体微粒子（以下、「光触媒粒子」という）が着目され、これら各種半導体微粒子の殺菌、脱臭、脱疊、洗浄など様々な用途が開示されてきている。例えば、酸化チタンを道路の防音壁や建物の外壁、電話ボックスなどの表面に付着させると、セルフクリーニング機能をこれら表面に付与することができる。

【0007】このような光触媒粒子を対象表面に付着させる方法としては、特開平9-164091号等において、有機バインダを用いて光触媒粒子を対象表面に担持させる方法や、対象表面に光触媒の前駆体を塗布しておき600℃前後で焼き付ける方法、更には加熱したプラスチック製の対象表面に光触媒粒子を塗布し、金型等で押圧して光触媒粒子を埋設する方法などが開示されている。

【0008】しかし、有機バインダを使用する方法は、光触媒作用により光触媒粒子周辺の有機バインダが分解してバインダ機能を失って光触媒が基板から脱落するようになるため寿命が短いという課題があった。また、600℃前後で焼き付ける方法を建造物の壁面に適用することは事実上不可能であったし、また、上記の光触媒粒子を埋設する方法も対象表面を予め加熱しておかなければならぬため、建造物の壁面への施工は現実的に困難であった。

【0009】そこで本発明の第2の目的は、上記のような問題点を解消すべく、有機バインダを使用せず、しかも焼成することなく光触媒粒子を対象表面へ付着させることができ、特に建造物の壁面に強靭で寿命の長い光触

媒活性被膜を現場塗装によって形成することができるポリシラザン含有建築塗装用組成物を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】かかる目的達成のため、本発明者らは先ず、有機溶媒にペルヒドロポリシラザンと酸化触媒とを配合してなる塗膜形成用組成物において、通常の塗料として想定できる限界まで希釈して大気中でスプレー塗装を試行したがスプレーイン本体が目詰まりを起こした。その後も、各種添加剤を加えるなど配合組成を変更して試行してみたが、常温・大気中で硬化させることができ、かつ大気中で簡易に現場塗装を行うことができる結果は得られなかった。ところが、偶然に通常の塗料として想定できない程度に薄められた組成物が出来上がり、これについて試行した結果、信じられないことに常温・大気中で硬化させることができ、しかも大気中で簡易に現場塗装を行うことができることを発見した。本発明はかかる知見に基づきなされたものである。

【0011】すなわち、請求項1の発明は、OH基を有しない有機溶媒、ポリシラザン及び酸化触媒を含有してなる建築塗装用組成物であって、当該ポリシラザンとして、有機基を有しないペルヒドロポリシラザン(数平均分子量100～5万)を固形分濃度換算で0.1～5重量%配合することを特徴とする建築塗装用組成物であり、請求項2の発明は、かかる建築塗装用組成物の組成中に光触媒粒子を配合してなるものである。また、請求項3の発明は、上記建築塗装用組成物を刷毛、ローラー刷毛、スプレーなどの塗装によって塗布することを特徴とする塗装方法であり、請求項4の発明は、上記建築塗装用組成物を0.01μm～1μmの厚さに塗布してなる塗装構造である。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明における好適な実施形態について説明する。

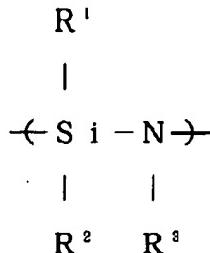
【0013】本発明の建築塗装用組成物は、「ポリシラザン」と「酸化触媒」とを「溶媒」に配合してポリシラザン溶液を調製し、これを更に「溶剤」で希釈して製造することができる。以下この製造方法に従って説明するが、本発明の建築塗装用組成物の製法はこれに限定されるものではなく、当該「溶剤」を用いることなく一度に所定濃度に希釈することも可能である。

【0014】本発明で使用する「ポリシラザン」は、ポリシラザンを示す下記化学式において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>のいずれもが水素原子であるペルヒドロポリシラザンである。有機基を有しないペルヒドロポリシラザンは、S i 又はNに結合しているのが全てHであるため、立体障害が小さく反応を妨げないばかりか、有機基のように酸化・分解されることがない。したがって、常温・大気中で保持するだけで酸化、或いは空気中の水蒸気に

よる加水分解が進んで硬化し、しかも完全無機質バイナダーとして機能するため光触媒作用によって分解するところなく寿命の長い光触媒活性被膜を形成することができる。なお、ペルヒドロポリシラザンの分子量は特に限定するものではなく数平均分子量100～5万のものが使用可能である。

#### 【0015】

#### 【化1】



【0016】本発明で使用する「酸化触媒」としては、特開平6-299118号の【0024】欄で開示されている金属カルボン酸塩、具体的には一般式(RCOO)<sub>n</sub>M [Mはn価の金属]で示され、金属[M]として例えばニッケル、チタン、白金、ロジウム、コバルト、鉄、ルテニウム、オスミウム、パラジウム、イリジウム、アルミニウムなどの群から選択される少なくとも一種の金属を有するものや、特開平6-306329号の【0023】欄で開示されている各種金属のアセチルアセトナト錯体、具体的にはアセチルアセトン(2,4-ペンタジオン)から酸解離により生じた陰イオンが金属原子に配位した錯体であり、一般式(CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>M [Mはn価の金属]で示され、金属

[M]として例えばニッケル、白金、パラジウム、アルミニウム、ロジウムなどを有するものなどを挙げることができる。ただし、これらに限定されるものではない。「酸化触媒」の配合量は、酸化触媒/ポリシラザン重合比率が0.000001～2、好ましくは0.001～1、さらに好ましくは0.01～0.5になるように加える。

【0017】本発明で使用する「溶媒」には、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素、脂肪族エーテル、脂環族エーテル、芳香族アミン類などであってOH基を有しない有機溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、クロロホルム、n-ヘキサン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ピリジン、メチルピリジンなどを使用する。本発明においてOH基を有しない有機溶媒に限定するのは、溶媒とポリシラザンとの反応を防ぐためである。

【0018】本発明で用いる「溶剤」としては、溶媒として例示した有機溶媒、すなわちOH基を有しない有機溶媒を好適に用いることができる。

【0019】本発明の建築塗装用組成物は、上記「ポリ

シラザン」と上記「酸化触媒」とを上記「溶媒」に配合してポリシラザン溶液を調製し、更にこのポリシラザン溶液を上記「溶剤」で希釈して作成することができるものであるが、この時、「ペルヒドロポリシラザン」の配合割合は、溶媒乃至溶剤中に固形分濃度として0.1～5重量%、好ましくは0.1～3重量%含まれるように調整する。5重量%より多くなるとたちまち大気中の現場塗装は不可能となるし、0.1重量%よりも少ないとバインダーとして機能が極端に低下する。特開平6-299118号の[0031]欄や、特開平6-306329号の[0031]欄などには溶剤濃度が0～90重量%の範囲で調整すればよい結果が得られると記載されており、しかも、建築の用途に使われる建築塗装用組成物においては、塗膜厚を考えて固形成分の濃度が10%を下回ることは通常は到底考えられないことであった。しかし本発明では、そこをあえて5重量%以下に調整することにより、本発明特有の効果を得ることに成功した。

【0020】更に、上記配合組成に「光触媒粒子」を配合して塗膜に光触媒作用を付与することができる。

【0021】「光触媒粒子」としては、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)、酸化亜鉛(ZnO)、硫化亜鉛(ZnS)、硫化カドミウム(CdS)、チタン酸ストロチウム(SrTiO<sub>3</sub>)、硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)等の從来知られた光触媒の微粒子を用いることができる。

【0022】この「光触媒粒子」は、上記のポリシラザン溶液に直接混合することもできるが、光触媒粒子をより均一に分散させるために、ポリシラザン溶液とは別にm-キシリソ、o-キシリソ等の各種有機溶剤に分散剤を混合し、これに光触媒粒子を混合して微粒子分散液を調整し、この微粒子分散液と上記ポリシラザン溶液とを混合して建築塗装用組成物を作成することができる。ここで「分散剤」としては、例えばゼネカ社製ソルスパース#3000、#9000、#17000が挙げられ、好ましくは#9000及び#17000が使用される。この分散剤の量は、光触媒粒子に対して5～50重量%が好ましく、特に10～30重量%が好ましい。

【0023】以下、本発明の建築塗装用組成物の施工方法の一例として、建築物の外装壁に塗布する場合の施工方法を説明する。

【0024】先ず、必要に応じてはあるが、ポリシラザンの塗装に先立って、塗装対象面に対し高圧洗浄機等を用いて洗浄作業を行い、かかる後気乾養生を経て塗装対象面を完全に乾燥させる。

【0025】そうして次に、上記の如く作成した建築塗装用組成物をスプレー塗り等の現場塗装によって建築物の外表面に塗布する。スプレー装置としては、特に水分や酸素の影響を受けないように工夫された特殊な塗装システムを使用する必要はないが、塗着効率65%以上及

び霧化エア圧0.1psi～10psi(0.007～0.7kg/cm<sup>2</sup>)の基準に適合する静電塗装機或いはハイボリューム・ロープレッシャー・スプレーを使用すれば、より目詰まりがなく、より均一に塗布することができる。

【0026】またこのとき、建築塗装用組成物を塗布する量は、特に光触媒粒子を配合する場合には0.01μm～1μmの厚さに塗布するのが好ましい。建築用の塗膜厚と言えば通常は30μm～50μmであるから、通常は想定しづらい厚さではあるが、0.01μm～1μmの塗膜厚に形成することにより、粒径0.01μm～1μmの光触媒粒子を確実に被膜表面に散在させることができ、しかも外壁面に確実に付着させることができる。なお、塗装対象表面は各種金属・コンクリート及びガラス或いは各種プラスチック等、その素材は特に限定されるものではない。

【0027】このように塗布された建築塗装用組成物は、空気中室温で1～3日放置することにより、組成物中のペルヒドロポリシラザンは酸化触媒によって酸化が促進され硬化し、表面に光触媒が分散したSi-O系又はSi-N-O系セラミックスなわち完全無機の緻密で強韌な被膜が形成される。この被膜は耐蝕性、耐熱性、耐摩耗性に優れており、対象表面との密着性が高く、しかも被膜が完全無機質であるため光触媒によって分解・劣化することがない。

【0028】また、表面に光触媒を散在させることにより、当該光触媒がバンドキャップ以上のエネルギーをもつ波長の光、例えば太陽光や電灯の光を受けることによって、光励起によってその表面に強い還元作用をもつ電子と、強い酸化作用をもつ正孔とを生じ、これらの酸化還元作用により表面に付着した有機物質や油分などの汚れ物質を分解・除去するセルフクリーニング機能が發揮される。なお、特許第2756474号は、光触媒の光触媒作用によって表面に水酸基(OH-)の形で化学吸着させて基材表面を親水化して表面にセルフクリーニング機能を付与するという考え方を開示している。例えばシリコーン塗料に光触媒粒子を分散させてなる塗料用組成物の場合、シリコーン分子のケイ素原子に結合した有機基を光触媒作用により水酸基に置換されることによって対象表面（言い換えればバインダとしてのシリコーン塗料表面）自体を親水化するというものである。これに對し、本発明は、有機基を有しないペルヒドロポリシラザンを使用し、かつ溶媒及び溶剤としてもOH基を有しないものを使用するものであるから、光触媒作用により被膜表面自体を親水化するという特許第2756474号の思想とは全く異なるものである。ちなみに、特許第2756474号もポリシラザンの使用を開示しているが、有機基を有するオルガノポリシラザン化合物に限定している。この点からも両者の差異は明らかである。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0030】(1) 建築塗装用組成物の製造

有機基を有しないペルヒドロポリシラザン（無機ポリシ

ラザン）及びプロピオン酸バラジウム（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO

Pd）をm-キシレン溶液に溶解して20重量%ポリシ\*

\* ラザン溶液を調製し、これを更にm-キシレン溶液で希釈して下記表1の各配合（配合1～4）の建築塗装用組成物を製造した。

【0031】

【表1】

配合	配合1	配合2	配合3	配合4
20重量%ポリシラザン溶液	100	100	100	100
m-キシレン	0	100	300	500
固体分濃度（重量%）	20	10	5	3.3

【0032】(2) 刷毛塗り塗装

上記配合1～4の塗膜形成用組成物をポリカップ容器に100g計り取り、金属板に平刷毛を用いて塗布量10

～20g/m<sup>2</sup>の割合で塗布する作業を行った。作業は20

20℃、65%の環境下で行い、この際、材料が空気中※

※の酸素や水分と反応して刷毛塗り作業に支障をきたすまでの時間を作業限界時間とし、試験結果を表2に示した。

【0033】

【表2】

	配合例1	配合例2	配合例3	配合例4
作業限界時間（分）	10分	20分	60分以上	60分以上
ポリカップ中の材料の状況	7～8分後 ゲル化	15分後 ゲル化	塗装終了まで 以上なし	塗装終了まで 以上なし
塗装状況	ゲル化により 10分以上作業できない	ゲル化により 20分以上作業できない	通常作業に 支障なし	通常作業に 支障なし
実用性の判定	実用的でない	実用的でない	実用上問題無	実用上問題無

【0034】この結果、配合1及び2については作業時間が10分又は20分を経過するまでに既に容器の中でゲル化が始まっており、これ以上の塗装作業ができなかった。他方、配合3及び4については塗装作業終了（およそ30分間）まで材料のゲル化は生じず、塗りムラのない通常の塗装作業を行うことができた。

【0035】(3) ローラー刷毛塗装

上記配合1～4の建築塗装用組成物をポリカップ容器に★40

★100g計り取り、金属板にローラー刷毛を用いて塗布量10～20g/m<sup>2</sup>の割合で塗布する作業を行った。作業は20℃、65%の環境下で行い、この際、材料が空気中の酸素や水分と反応して刷毛塗り作業に支障をきたすまでの時間を作業限界時間とし、試験結果を表3に示した。

【0036】

【表3】

	配合例1	配合例2	配合例3	配合例4
作業限界時間(分)	10分	20分	60分以上	60分以上
ボリカップ中の材料の状況	7~8分後 ゲル化	15分後 ゲル化	塗装終了まで 以上なし	塗装終了まで 以上なし
塗装状況	ゲル化により 10分以上作業できない	ゲル化により 20分以上作業できない	通常作業に 支障なし	通常作業に 支障なし
実用性の判定	実用的でない	実用的でない	実用上問題無	実用上問題無

【0037】この結果、配合1及び2については作業時間が10分又は20分を経過するまで既に容器の中でゲル化が始まっており、これ以上の塗装作業ができなかった。他方、配合3及び4については塗装作業終了(およそ30分間)まで材料のゲル化は生じず、塗りムラのない通常の塗装作業を行うことができた。

\* 【0038】(4) エアースプレーガンによる吹き付け塗装

上記配合1~4の建築塗装用組成物をエアースプレーガンを用いて1分間スプレー塗装をした後、30秒間休止をする工程を繰り返して塗装作業を行った。使用したエアースプレーガンの設定・塗装条件は以下の通りである。

ノズル径：0.6mm 吹き付け空気圧力：3.0kg/cm<sup>2</sup>

空気使用量：30リットル/min 吹き付け距離：200mm

塗料噴出量：30ミリリットル/min 移動速度：約20cm/min

パターン開き：100mm

作業は20°C、65%の環境下で行い、この際、材料が空気中の酸素や水分と反応して塗装作業に支障をきたすまでの回数を測定し、これを塗装可能時間の目安とし、※

※試験結果を表4に示した。

【0039】

【表4】

	配合例1	配合例2	配合例3	配合例4
繰り返し回数	2回	5回	異常なし	異常なし
塗装可能時間	2~8分	5~10分	60分以上	60分以上
塗装状況	2回目に塗装時にノズル詰まりが発生	5回目に塗装時にノズル詰まりが発生	材料がなくなるまで異常なし	材料がなくなるまで異常なし
実用性の判定	実用的でない	実用的でない	実用的である	実用的である

【0040】この結果、配合1及び2については、塗装一休止2~5回でノズル詰まりの影響によって材料の出が悪くなり、ガン先から液ダレが生じるなどの原因からこれ以上スプレー塗装できない状態となった。他方、配★

★合3及び4については、用意した組成物が全て無くなるまで(およそ15分間)までスプレー開始時の状態を維持していた。

フロントページの続き

(72)発明者 小穴 伴治

東京都千代田区永田町2丁目12番14号 株式会社エービーシー商会内

Fターム(参考) 4D075 AA01 AC47 BB92Z CA02

CA13 CA18 CA33 CA34 DB01

DB12 DB13 DC01 DC02 DC05

EA07 EB01 EB42 EB52 EB56

EC02 EC30 EC37

4J038 DL171 KA04 KA06 MA14